

GOOD MECHANICAL PROPERTY, POLYVINYLIDENE FLUORIDE THAT HAS GOOD THERMOCHEMICAL STABILITY AND ITS PREPARATION

Publication number: JP7002937 (A)

Publication date: 1995-01-06

Inventor(s): JIYURIO BURNATSUTEI; BINCHIENTSUO ARUCHIETSURA;
MAAGERIITA ARUBAANO +

Applicant(s): AUSIMONT SPA +

Classification:

- **international:** C08F14/22; C08F114/22; C08F14/00; C08F114/00;
(IPC1-7): C08F14/22

- **European:** C08F114/22

Application number: JP19940115369 19940527

Priority number(s): IT1993MI01112 19930528

Also published as:

JP3520876 (B2)

EP0626396 (A1)

EP0626396 (B1)

IT1265033 (B1)

ES2097572 (T3)

DE69400940 (T2)

CA2124549 (A1)

AT145411 (T)

<< less

Abstract not available for JP 7002937 (A)

Abstract of corresponding document: **EP 0626396 (A1)**

A polyvinylidenefluoride (PVDF) having high mechanical properties both at room temperature and at high temperatures, having very good processability and high thermochemical resistance to dehydrofluorination, is prepared by means of a polymerization process of vinylidenefluoride in aqueous emulsion at a temperature comprised between 95 DEG and 120 DEG C, in the presence of a chain transfer agent. In this way it is possible to obtain, using non-hazardous peroxidic initiators (for instance diterbutylperoxide), a PVDF particularly suitable for applications where high mechanical and thermochemical resistance properties are required, such as for instance the manufacture of articles for chemical industry (pipes, valves, fittings, tanks, heat exchangers, membranes, flanges, etc.).

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-2937

(43)公開日 平成7年(1995)1月6日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 F 14/22

識別記号 庁内整理番号
MKM

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数13 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平6-115369

(22)出願日 平成6年(1994)5月27日

(31)優先権主張番号 MI 93 A 001112

(32)優先日 1993年5月28日

(33)優先権主張国 イタリア (I.T.)

(71)出願人 392001645
オーシモンテ エス. ピー. エー.
AUSIMONT SOCIETA PER
AZIONI
イタリー、ミラノ、フォロ ブオナバル
ト、31
(72)発明者 ジュリオ ブリナッティ
イタリア国、ミラノ、ビア オリオ 1
(72)発明者 ピンチェンツオ アルチエッラ
イタリア国、ノバラ、ビア トレッリ 4
／エイ
(74)代理人 弁理士 野河 信太郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 良好な機械的特性および良好な熱化学的安定性を有するポリ弗化ビニリデンとその製造方法

(57)【要約】

【構成】 室温および高温の双方において良好な機械的特性を有し、良好な生産性および脱沸素化反応に対し良好な熱化学的耐性を有するポリ弗化ビニリデン (PVD F) が、連鎖移動剤の存在下で、95°Cから120°Cよりなる温度における乳濁水液中で弗化ビニリデンの重合反応方法の手段によって製造される。

【効果】 この方法では、危険性のない過酸化物重合開始剤 (例えば、ジーテル-ブチルパーオキシド) を使用して、例えば、化学工業用の工業製品 (パイプ、バルブ、継手、タンク、熱交換器、隔膜、フランジ、等) で良好な機械的および熱化学的耐性が要求される応用面で、特に有用な PVD F を得ることが可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 尾一尾および頭一頭転移量が5～5.5モル%であり、降伏点が50 MPa以上であり、弹性率が1500 MPa (ASTM D-1708法によって23°Cで測定) 以上であり、メルトフローインデックス (MF1, ASTM D-1238法によって230°C, 5 kg荷重で測定) が1～25 g/10' の範囲にあるポリ弗化ビニリデン。

【請求項2】 MF1が3～20 g/10' の範囲である請求項1に記載されたポリ弗化ビニリデン。

【請求項3】 ミクロゲル量が5重量%未満である請求項1または2に記載されたポリ弗化ビニリデン。

【請求項4】 95～120°Cの温度の範囲で、有機過酸化物と連鎖移動剤の存在下で、水性エマルジョン中で弗化ビニリデンを重合することからなる請求項1から3項のいずれか1つに記載されたポリ弗化ビニリデンの製造方法。

【請求項5】 重合温度が100～115°Cの範囲である請求項4に記載された方法。

【請求項6】 重合圧力が30～100バールの範囲である請求項4または5に記載された方法。

【請求項7】 重合圧力が40～90バールの範囲である請求項6に記載された方法。

【請求項8】 有機過酸化物がジアルキルバーオキシド類、アルキルペルオキシカーボネート類、ジベンゾイルバーオキシド、ヒアルキルバーオキシベンゾエート類、ヒアルキルバーオキシビラレート類から選択され、自己促進分解温度 (SADT) が50°C以上である請求項4から7のいずれか1つに記載された方法。

【請求項9】 有機過酸化物がジ-tert-ブチルバーオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシソプロブルカーボネート、tert-ブチル(2-エチルヘキシル)ペルオキシカーボネート、tert-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエートから選択されたものである請求項8に記載された方法。

【請求項10】 連鎖移動剤が、炭素数3～5からなるケトン類、エステル類または脂肪族アルコール類；任意に水素を含有してもよく、炭素数1～6からなるクロロ(フルオロ)カーボン類；炭素数1～5のアルキルよりなるビス(アルキル)カーボネート類である請求項4から9のいずれか1つに記載された方法。

【請求項11】 連鎖移動剤が、重合時に反応器へ連続的または断続量的に供給される請求項4から10のいずれか1つに記載された方法。

【請求項12】 Q_{TOT} が水中のポリマーの濃度として、 F_{TOT} が投入される連鎖移動剤の全量として表現され、製造されるPVDFの全量を固定して、連鎖移動剤は次のような手順

F_{TOT} を10部分 F_i ($i = 0 \sim 9$) に分割し、各部分は次の法則に従って、濃度 Q_i 時に反応系に投入され： $Q_0 = 0$ とき、 $F_0 = 0 \div 0.15 \cdot F_{TOT}$; $Q_1 = 0.1 \cdot Q_{TOT}$ とき、 $F_1 = 0.2 \div 0.3 \cdot F_{TOT}$; $Q_2 = 0.2 \cdot Q_{TOT}$ とき、 $F_2 = 0.1 \div 0.15 \cdot F_{TOT}$; $Q_3 = 0.3 \cdot Q_{TOT}$ とき、 $F_3 = 0.05 \div 0.15 \cdot F_{TOT}$; $Q_4 = 0.4 \cdot Q_{TOT}$ とき、 $F_4 = 0.05 \div 0.15 \cdot F_{TOT}$; $Q_5 = 0.5 \cdot Q_{TOT}$ とき、 $F_5 = 0.05 \div 0.10 \cdot F_{TOT}$; $Q_6 = 0.6 \cdot Q_{TOT}$ とき、 $F_6 = 0.05 \div 0.10 \cdot F_{TOT}$; $Q_7 = 0.7 \cdot Q_{TOT}$ とき、 $F_7 = 0 \div 0.08 \cdot F_{TOT}$; $Q_8 = 0.8 \cdot Q_{TOT}$ とき、 $F_8 = 0 \div 0.08 \cdot F_{TOT}$; $Q_9 = 0.9 \cdot Q_{TOT}$ とき、 $F_9 = 0 \div 0.08 \cdot F_{TOT}$; F_i 量の合計が F_{TOT} と等しいで投入される請求項11に記載された方法。

【請求項13】 請求項4から12のいずれか1つの方法によって得られるポリ弗化ビニリデン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、良好な機械的特性および良好な熱化学的安定性を有するポリ弗化ビニリデン (PVDF) とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 弗化ビニリデン (VDF) は乳濁水液中で、重合開始剤として無機または有機過酸化物を使用して重合できることが知られている。後者の中には、米国特許第3,193,539号に記載されているように、ジ-tert-ブチルバーオキシド (DTBP) が特に有効な結果をもたらす。この重合開始剤によって、どのような連鎖移動剤も使用することなく、重合反応は、一般に120～130°Cの温度および300～1000 psi (psi) の圧力の範囲の下に遂行される。このような方法で得られたPVDFは化学工業に使用されるには、結晶化度が低く、多量の構造欠陥(尾一尾および頭一頭転移、分岐、ミクロゲル)があり、結果として機械的特性と成型適性が不十分であり、パイプ、バルブ、継手、タンク、熱交換器、隔膜、フランジ等のような工業製品には全く向いていない。

【0003】 米国特許第3,475,396号には、VDF重合法が記載されていて、ここでは、ペルオキシジカルボン酸ジイソプロピル (IPP) が重合開始剤として、適当な連鎖移動剤の任意な存在下に使用されている。IPPは61°Cで1時間の半減期であるという特徴があり、従って、工程はDTBPに比較して低温で遂行され、一般に65°と85°Cの間の温度で、6時間未満の反応時間で反応が行われる。低重合温度によって構造欠陥が画期的に減少し、それにより製品の結晶性が向上するので、良好な機械的特性を有するPVDFを得ることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上述の低温方法で得られたPVDFは、高結晶化度と非常に良好な機械的特性を有するにも拘らず、脱弗素化反応に対しては劣った熱

化学耐性しか示さない。事実、出願人による実験結果では、低温で得られた前記PVDFは、もし高温(100°C以上)に晒したり、または塩基性溶液(例えば、10%のNaOH)に接触させると、脱弗素化反応して、 $-CF_2=CH-CH=CF_2$ 型の共役二重結合鎖を形成する傾向があることが分った。このような構造欠陥の発生は、化学応力亀裂の形成によって、不要な着色をするうえに、材料の機械的耐性を相当低下させる。

【0005】さらに、低温方法は、低温でさえ爆発性のIPPのような非常に危険な過酸化物重合開始剤の使用に関連する種々特別の欠陥がある。例えば、IPPは約10°Cに自己促進分解温度(SADT)があり、貯蔵温度は-10°C未満が要求される。これは、移送および貯蔵、さらには重合反応工程での使用に際しては、特別の安全基準でなされることが要求される。この製品の危険性が故に、相当の国での工業規模での使用は、厳密な制限がなされている。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】室温および高温において良好な機械的特性を有し、良好な生産性および脱弗素化反応に対し良好な熱化学的抵抗性を有するPVDFが、連鎖移動剤の存在下で、95°Cから120°Cのような高温度における水性エマルジョン中でVDFの重合方法の手段によって製造されることを、本出願人は意外にも見出した。危険性のない過酸化物重合開始剤(例えば、DTBP)を使用して、例えば、化学工業用の工業製品(パイプ、バルブ、継手、タンク、熱交換器、隔膜、フランジ、等)の良好な機械的特性および熱化学的耐性が要求される応用面に対して、特に好適なPVDFを提供することが可能である。

【0007】それ故、この発明の目的は、5~5.5モル%よりなる頭-頭および尾-尾転移量の、50MPa以上の降伏応力および1500MPa以上の弾性率(ASTM D-1708方法によって23°Cで測定された)の、1~25g/10'、好ましくは3~20g/10'よりなるメルトフローインデックス(MFI, ASTM D-1238方法によって230°C、5kg負荷で測定された)を有するポリ弗化ビニリデンを提供するものである。

【0008】特に、比較的高転移量であるにも拘らず、この発明のPVDF品の降伏応力や弾性率のような機械的特性は実に高いレベルで、低温方法で得られるPVDFのそれと実質的に同等の値であるという事実は特に驚くべきことである。後者に関しては、出願人はより高い転移量が存在すると、脱弗素化反応の安定性が増加することを見出している。単なる仮説であり、この発明の範囲をなんら限定するものではないが、この現象の可能な説明の1つは、頭-頭結合 $-CF_2-CH_2-$ および尾-尾結合 $-CH_2-CH_2-$ の欠陥のある鎖の存在が、 $-CF_2-$ および $-CH_2-$ グループ列が不連続と

なり、それによって脱弗素化反応が妨げられている、というものである。

【0009】さらに、この発明のPVDF品は、低温で得られたPVDFに較べても良好な作業性を示す。実際、後者は高い分子剛性であるため、メルトフローインデックスが同一でも、高速では高粘度値であるという特性がある。それ故、低温で得られたPVDFについていえば、この発明のPVDF品は機械的特性が同じであっても、良好な作業性と脱弗素化反応に対する熱的高安定性が組合されている。

【0010】この発明のPVDF品のさらなる利点は、一般的に5重量%より少ない低ミクロゲル量にあり、この量は従来技術の高温方法で得られる製品に比較して非常に低い値であり、低温方法で得られるものと実質的に同等のものである。この低ミクロゲル量がかなり良好な機械的特性および高い生産性を確実なものとしている。

【0011】この発明のPVDF品は、上記の化学工業への応用に加えて、電気および電子工業でのケーブル被覆にも使用され、特別な応用としては、例えば高耐久性釣糸や楽器の弦が挙げられる。さらに、この発明の目的は上述のポリ弗化ビニリデンの製造方法にあり、95~120°C、好ましくは100~115°Cの温度で、有機過酸化物および連鎖移動剤の存在下で、乳濁液水中において弗化ビニリデンを重合することからなる。

【0012】重合時の圧力は、一般的には30から100バール(bar)、好ましくは40から90バールの範囲で変化させることができる。重合開始剤として、上述の重合温度で活性な有機過酸化物が使用できる。例えば、ジアルキルバーオキシド、ジアルキルペルオキシカーボネート類、ジベンゾイルバーオキシド、t-アルキルバーオキシベンゾエート類、t-アルキルバーオキシピバレート類から選択される。このうち、自己促進分解温度(SADT)が50°C以上の過酸化物が特に好ましく、例えば：ジ-tert-ブチルバーオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシソプロップルカーボネート、tert-ブチル(2-エチルヘキシル)ペルオキシカーボネット、tert-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエートである。重合開始剤の量は、一般的には0.1~10g/1_{H2O}、好ましくは0.5~5g/1_{H2O}である。

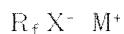
【0013】連鎖移動剤は弗化物单量体の重合において知られているものから選択され、例えば、炭素数3~10からなるケトン類、エステル類または脂肪族アルコール類(例えば、アセトン、酢酸エチル、ジエチルエーテル、イソプロピルアルコール等)；任意に水素を含有してもよい、炭素数1~6からなるクロロ(フルオロ)カーボン類(例えば、クロロホルム、トリクロロフルオロメタン)；炭素数1~5のアルキルよりなるビスアルキルカーボネート類(例えば、ビス(エチル)カーボネット、ビス(イソブチル)カーボネット)等が挙げられ

る。

【0014】連鎖移動剤は、重合時に反応器へ連続的または断続量的に供給される。供給方法が、反応動力学を強く抑止するばかりか、ポリマーの機械的特性および加工性能を悪化することが分っているので、重合開始時に全連鎖移動剤を投入することは好ましくない。さらに、最終製品の機械的特性の著しい改良は、次のような方法に従って連鎖移動剤を投入することによって得られることを見出している。 Q_{TOT} は水中のポリマーの濃度(g/ 1_{H_2O} として測定される)として表現され、 F_{TOT} は投入される連鎖移動剤の全量として表現され、製造されるPVDFの全量を固定して、連鎖移動剤は次のような手順で投入されるのが好ましい。 F_{TOT} を10部分Fi(i=0~9)に分割し、各部分は次の法則に従って、濃度Qi時に反応系に投入される: $Q_0=0$ とき、 $F_0=0 \div 0.15 \cdot F_{TOT}$; $Q_1=0.1 \cdot Q_{TOT}$ とき、 $F_1=0.2 \div 0.3 \cdot F_{TOT}$; $Q_2=0.2 \cdot Q_{TOT}$ とき、 $F_2=0.1 \div 0.15 \cdot F_{TOT}$; $Q_3=0.3 \cdot Q_{TOT}$ とき、 $F_3=0.05 \div 0.15 \cdot F_{TOT}$; $Q_4=0.4 \cdot Q_{TOT}$ とき、 $F_4=0.05 \div 0.15 \cdot F_{TOT}$; $Q_5=0.5 \cdot Q_{TOT}$ とき、 $F_5=0.05 \div 0.10 \cdot F_{TOT}$; $Q_6=0.6 \cdot Q_{TOT}$ とき、 $F_6=0.05 \div 0.10 \cdot F_{TOT}$; $Q_7=0.7 \cdot Q_{TOT}$ とき、 $F_7=0 \div 0.08 \cdot F_{TOT}$; $Q_8=0.8 \cdot Q_{TOT}$ とき、 $F_8=0 \div 0.08 \cdot F_{TOT}$; $Q_9=0.9 \cdot Q_{TOT}$ とき、 $F_9=0 \div 0.08 \cdot F_{TOT}$; Fi量の合計が F_{TOT} と等しくなる。

【0015】重合中に添加された連鎖移動剤の全量(F_{TOT})は、連鎖移動剤それ自身の効果および最終製品に意図されている分子量の双方に依存している。いずれにしても、その量は上記の範囲内のMFI値を得るよう設定されるべきであり、反応器中に投入される全单量体量に対応して、その量は一般的には0.05~5重量%、好ましくは0.1~2.5重量%の範囲である。

【0016】適当な界面活性剤が水性エマルジョンを安定させるため、反応媒体に添加される(例えば、米国特許第4,360,652号および4,025,709号の記載参照)。一般にそれは弗化界面活性剤であり、つぎの一般式の製品から選択される:



式中、 R_f は $C_5 \sim C_{16}$ の(パー)フルオロアルキル鎖または(パー)フルオロポリオキシアルキレン鎖、 X^- は $-COO^-$ または $-SO_3^-$ 、 M^+ は H^+ 、 NH_4^+ またはアルカリ金属イオンより選ばれる。最も一般的に採用され

るものの中には: パーフルオローオクタタン酸アンモニウム; 1または複数のカルボキシル基で端末処理されている(パー)フルオロポリオキシアルキレン類; 式 $R_f C_2 H_4 SO_3 H$ (式中、 R_f は $C_4 \sim C_{10}$ のパーフルオロアルキルを表す)のスルホン酸塩(米国特許第4,025,709号参照); 等が挙げられる。

【0017】この発明の製造方法の目的は、引用例として掲げた米国特許第4,789,717号および第4,864,006号の記載にあるように、パーフルオロポリオキシアルキレン類の乳濁液、好ましくはミクロ乳濁液の存在下、または本出願人が1993年5月18日に出願したイタリア特許出願第MI93A/001007号の記載にあるように、水素化された端末基および/または水素化された反復単位を有するフルオロポリオキシアルキレンのミクロ乳濁液の存在下で遂行されうる。

【0018】重合温度で液状である鉱物油またはパラフィンが、ポリマーの凝集を防止し反応器壁への接着を防止するため、反応混合物に添加することができる。この発明の実際例を下記するが、その目的は單なる例示であって、この発明自身の範囲を限定するものではない。

【0019】

【実施例】

実施例1

480 rpmで作動する攪拌子がついている10リットルの縦型反応器中に、6.5リットルの H_2O と35gのパラフィンワックス(50~52°Cの融点を有するAGIP^(R) 122-126品)が装填された。ついで、反応器は115°Cの作動温度に加熱され、VDFの充填によって44相対バルの圧力にされた。このVDFは、圧を一定に保つため、重合中は連続的に添加された。1.820重量%の500mlのパーフルオロオクタタン酸カリウム塩および23.7gのジtert-ブチルペーオキシド(DTBP)が添加された。連鎖移動剤であり10部分に細分されている0.082モルのクロロホルムが、反応器中へ重合の間添加された。

【0020】製造されるポリマーの全量を1000gと固定するには(即ち、これは143.0g/ 1_{H_2O} である水中の最終ポリマー濃度に相当する)、クロロホルムは、最終濃度に対してポリマー濃度が10%の一定間隔での増加に対応して、次のように分割して添加された。

【0021】

【表1】

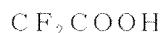
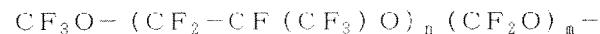
ポリマー濃度 (g/l _{H2O})	連鎖移動剤の添加量 (モル)	
0	0.005	(6.1%)
14.3	0.018	(22.0%)
28.6	0.010	(12.2%)
42.9	0.009	(11.0%)
57.2	0.008	(9.8%)
71.5	0.007	(8.5%)
85.8	0.007	(8.5%)
100.1	0.006	(7.3%)
114.4	0.006	(7.3%)
128.7	0.006	(7.3%)
143.0	---	

反応媒体中のポリマー濃度は、当初の充填時から、反応器中に添加される気相モノマーの量を測定することで監視された。290分後、所望のポリマー濃度(143.0 g/l_{H2O})に達し、その後VDF供給は停止され、ラッテックスは反応器より取り出された(固体濃度は12.5重量%)。ポリマーパーツは凝固され、脱イオン水で洗浄され、そして75°Cで24時間乾燥された。このようにして得られた製品は押出しによってペレット形状に圧縮され、特性が測定された。データは表5に表されている。MFIはASTM D-1238法に従って、230°Cの5kg荷重によって測定され、機械的特性はASTM D-1708法によって23°Cおよび125°Cで測定された。示差走査熱量測定(DSC)の手段によって、2次溶融エンタルピー($\Delta H_f'$)、2次溶融温度(T_f')および2次再結晶化エンタルピー($\Delta H_{xx}'$)が決定された。公知技術により、¹⁹F-NMR分析によって転移パーセントが測定された。PVDFサンプルは50°Cでジメチルアセトアミドに溶解され、得られた溶液中でミクロゲルの重量パーセントは超遠心(室温で20,000 rpmで90分間)の手段で決定された。

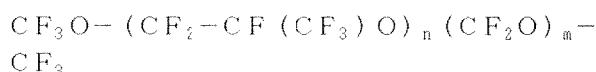
実施例2

バーフルオロポリオキシアルキレンのミクロ乳濁液の製造

搅拌子のついたガラス容器中で、次式の化合物:



(式中、n/m=1.0および平均分子量は600)の7.8mlが、ゆっくり攪拌されながら、30体積%のNH₄OHの7.8mlと混合された。その後、脱イオン水の15.6mlが添加された。かくして得られた溶液に、次式のGaldean^(R)DO2:



(式中、n/m=2.0および平均分子量は450)の4.7mlが添加された。85°Cに加熱することでミクロ乳濁液が得られた。それは、熱力学的に安定で透明な溶液を呈していた。

重合反応

DTPBの添加を開始する前に、予め作成された全ミクロ乳濁液をオートクレーブに装填して、85°Cに加熱する以外は、実施例1と同一条件を繰返した。

【0022】180分の反応後、143.0 g/l_{H2O}の所望のポリマー濃度に達し、その後VDF供給は停止され、ラテックスが取り出され、ポリマーパーツが分離され、実施例1に記載のように特性が測定された。データは表5に表されている。

実施例3

次表のように連鎖移動剤の供給方法を変化させて、実施例1と同一条件で繰返した。

【0023】

【表2】

ポリマー濃度 (g/l _{H2O})	連鎖移動剤の添加量 (モル)	
0	0.005	(6.1%)
14.3	0.009	(11.0%)
28.6	0.008	(9.8%)
42.9	0.009	(11.0%)
57.2	0.008	(9.8%)
71.5	0.009	(11.0%)
85.8	0.008	(9.8%)
100.1	0.009	(11.0%)
114.4	0.008	(9.8%)
128.7	0.009	(11.0%)
143.0	---	

270分後、所望のポリマー濃度(143.0 g/l_{H2O})に達した。ポリマーパーは分離され、実施例1に記載のように特性が測定された。データは表4に表されている。

実施例4

連鎖移動剤としてのクロロフォルムを次の図に示したような方式で、全量が約0.05モルになるよう添加した以外は、実施例1と同一条件で繰返された。

【0024】

【表3】

ポリマー濃度 (g/l _{H2O})	連鎖移動剤の添加量 (モル)	
0	0.005	(10.0%)
14.3	0.005	(10.0%)
28.6	0.005	(10.0%)
42.9	0.005	(10.0%)
57.2	0.005	(10.0%)
71.5	0.005	(10.0%)
85.8	0.005	(10.0%)
100.1	0.005	(10.0%)
114.4	0.005	(10.0%)
128.7	0.005	(10.0%)
143.0	---	

227分後、所望のポリマー濃度(143.0 g/l_{H2O})に達した。ポリマーパーは分離され、実施例1に記載のように特性が測定された。データは表4に表されて

いる。

実施例5(比較例)

重合温度が125°Cに固定され、連鎖移動剤が使用され

なかった以外は、実施例1と同一条件で繰返した。

【0025】90分の反応後、ポリマー一分は分離され、実施例1に記載のように特性が測定された。データは表5に表されている。

実施例6（比較例）

重合反応温度が125°Cに固定され、連鎖移動剤として

のクロロフォルムを次の表に示したような方式で、全量が0.025モルになるよう添加した以外は、実施例1と同一条件で繰返された。

【0026】

【表4】

ポリマー濃度 (g/l _{H2O})	連鎖移動剤の添加量 (モル)	
0	0.0025	(10.0%)
14.3	0.0025	(10.0%)
28.6	0.0025	(10.0%)
42.9	0.0025	(10.0%)
57.2	0.0025	(10.0%)
71.5	0.0025	(10.0%)
85.8	0.0025	(10.0%)
100.1	0.0025	(10.0%)
114.4	0.0025	(10.0%)
128.7	0.0025	(10.0%)
143.0	---	

120分後、所望のポリマー濃度(143.0g/l_{H2O})に達した。ポリマー一分は分離され、実施例1に記載のように特性が測定された。データは表5に表されている。

実施例7（比較例）

実施例1に記載された操作様式に準じて、VDFは開始剤としてペルオキシジカルボン酸ジイソプロピル(I PP)を1.4g使用して75°Cで重合し、I PPの2重量%およびパフルオロオクタン酸カリウム塩の0.2重量%含有した乳濁水液の形でオートクレーブ中に供

給した。パフルオロオクタン酸カリウム塩の1.820重量%水溶液の500mlが反応混合物に添加された。連鎖移動剤はCFC1₁が用いられ全量の2.5gを重合の最初に一度に供給した。

【0027】120分後、所望のポリマー濃度(143.0g/l_{H2O})に達した。ポリマー一分は分離され、実施例1に記載のように特性が測定された。データは表5に表されている。

【0028】

【表5】

PROPERTIES	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5*	実施例6*	実施例7*
MFI (g/10')	18.0	7.0	16.0	3.0	0.1	19	13
ミクロケル(重量%)	< 5	< 5	< 5	< 5	40	< 5	< 5
$\Delta H_f'$ (cal/g)	14.2	13.8	13.9	13.5	12.1	12.8	14.8
T _f ' (°C)	165	165	164	164	159	161	168
ΔH _{ox} (cal/g)	13.7	13.5	13.5	13.1	11.9	12.1	13.7
転移量 (モル%)	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.4	4.6
耐引張り応力(23°C)							
弾性率 (MPa)	1765	1690	1700	1550	1200	1450	1700
降伏点 (MPa)	54	53	53	51	44	46	53
破断時の応力 (MPa)	31	35	18	30	31	30	32
破断時の伸び (%)	40	50	35	50	180	25	50
耐引張り応力(125°C)							
弾性率 (MPa)	320	314	310	300	195	220	340
降伏点 (MPa)	12	11	11	11	8	9	13
破断時の応力 (MPa)	30	35	28	33	30	30	37
破断時の伸び (%)	720	760	710	760	800	600	700

• 比較例

実施例1、5および7で得られたPVDFのサンプルは、下述する方法に従って、化学的耐久試験を行なった。PVDFは3.5 gの板を得るために圧縮成型を施した。試料はNaOH水溶液(40重量/体積%)中で、100°C、種々の時間(16、38および62時間)浸漬された。ポリマーを除去した後、塩基性水溶液に存するF⁻イオン量がイオンクロマトグラフィーで決定され、ポリマーのKgあたりF⁻のmgで表された。F⁻イオンは脱弗素化反応によるポリマーの分解から発

生するので、F⁻イオン量が少なく生成するほど、脱弗素化反応においてポリマーはより安定する。得られた結果は表6に表されている。この発明のPVDF(実施例1)は、低温方法によって得られたPVDF(実施例7)のものより、脱弗素化反応での安定性が著しく良好で、高温方法で得られたPVDF(実施例5)のものと実質的に同等であった。

【0029】

【表6】

供試製品	重合温度 (°C)	生成F-イオン (mg/Kgポリマー)		
		16時間後	38時間後	62時間後
実施例1	115	3	4	6
実施例5 ^(*)	125	2	3	5
実施例7 ^(*)	75	3	5	11

(**) 比較例

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、室温および高温において良好な機械的特性を有し、良好な生産性および脱弗素化反応に対し良好な熱化学的抵抗性を有するPVDFが、連鎖移動剤の存在下で、95°Cから120°Cのような高温度における水性エマルジョン中でVDFの重合方

法の手段によって製造することができる。また、危険性のない過酸化物重合開始剤を使用して、例えば、化学工業用の工業製品（パイプ、バルブ、継手、タンク、熱交換器、隔膜、フランジ、等）の良好な機械的特性および熱化学的耐性が要求される応用面に対して、特に好適なPVDFを提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 マーゲリータ アルバーノ
イタリア国 ミラノービア バイシュッコ